

PATENT

Custom r Number: 22,852  
Attorney Dock t No. 05725.0826-00

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of: )  
Cécile BEBOT et al. )  
Application No.: New U.S. Patent Application ) Group Art Unit: Unassigned  
Filed: January 2, 2001 ) Examiner: Unassigned  
For: COMPOSITIONS FOR OXIDATION DYEING )  
KERATIN FIBERS COMPRISING AT LEAST )  
TWO PARTICULAR QUATERNARY )  
POLYAMMONIUMS AND USES THEREOF )

Jc841 09/750717  
S. PRO  
n1/n2/01

CLAIM FOR PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

Under the provisions of Section 119 of 35 U.S.C., Applicants hereby claim the benefit of the filing date of French Patent Application No. 99 16764, filed December 30, 1999, for the above identified United States Patent Application.

In support of Applicants' claim for priority, filed herewith is one certified copy of French Patent Application No. 99 16764.

If any fees are due in connection with the filing of this paper, the Commissioner is authorized to charge our Deposit Account No. 06-0916.

Respectfully submitted,

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,  
GARRETT & DUNNER, L.L.P.

By:

  
Mark D. Sweet  
Reg. No. 41,469

Date: January 2, 2001

THIS PAGE BLANK (USPTO)

JC641 U.S. PRO  
09/750717  

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 08 NOV. 2000

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

SIEGE

26 Rue de Saint-Dizier

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

cerfa

N° 11235\*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1 / 1 ..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

JC 21 U.S. PTO  
DE 1340786200  
01/02/01

Vos références pour ce dossier (facultatif)	OA99391/FA		
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	9916764		
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques comprenant deux polyammonium quaternaires particuliers			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> L'OREAL			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom BEBOT			
Prénoms Cecile			
Adresse	Rue	14 rue de l'Abreuvoir	
	Code postal et ville	92110	CLICHY
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom RONDEAU			
Prénoms Christine			
Adresse	Rue	10 bis rue de Verdun	
	Code postal et ville	78500	SARTROUVILLE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom COTTARD			
Prénoms Francois			
Adresse	Rue	147 rue Louis Rouquier	
	Code postal et ville	92300	LEVALLOIS PERRET
Société d'appartenance (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> <b>(Nom et qualité du signataire)</b> DODIN Catherine			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



## DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

## BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

  
N° 11235\*02

## DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../2...

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W /260899

Vos références pour ce dossier <i>( facultatif )</i>	OA99391/FA		
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	9916764		
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques comprenant deux polyammonium quaternaires particuliers			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> L'OREAL			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» Si il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom BOUDY			
Prénoms Françoise			
Adresse	Rue	82 rue de Reuilly	
	Code postal et ville	75012	PARIS
Société d'appartenance <i>( facultatif )</i>			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance <i>( facultatif )</i>			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance <i>( facultatif )</i>			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> <b>(Nom et qualité du signataire)</b> DODIN Catherine			



INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

**cerfa**  
N° 11354\*01

### REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W /260899

30 DEC 1999 à l'INPI		REPRISE DES PIÈCES	
REPRISE DES PIÈCES DATE 75 INPI PARIS		LIEU	
9916764		N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	
30 DEC. 1999		DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) OA99391/FA			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/>			
Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/>			
Demande divisionnaire <input type="checkbox"/>			
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N°	Date / / /
		N°	Date / / /
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		N°	Date / / /
<b>3 TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques comprenant deux polyammonium quaternaires particuliers			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b> <b>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE</b> <b>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE</b> <b>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date / / / N° Pays ou organisation Date / / / N° Pays ou organisation Date / / / N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		L'OREAL	
Prénoms			
Forme juridique		SA	
N° SIREN		. . . . .	
Code APE-NAF		. . . .	
Adresse	Rue	14 rue Royale	
	Code postal et ville	75008	PARIS
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

**BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

20 DEC 1989

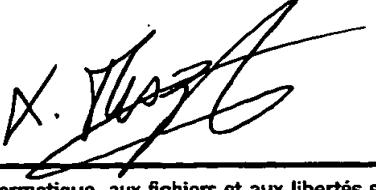
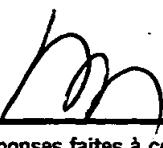
REçUE à l'INPI

REMISE DES PIÈCES  
DATE 75 INPI PARIS

LIEU

9916764

08 540 W /260899

REMISE DES PIÈCES DATE 75 INPI PARIS			
LIEU			
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	9916764		
08 540 W /260899			
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>( facultatif )</i>			
OA99391/FA			
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom MISZPUTEN			
Prénom Laurent			
Cabinet ou Société L'OREAL			
N ° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	6 rue Sincholle	
	Code postal et ville	92585	CLICHY CEDEX
N° de téléphone <i>( facultatif )</i>		01.47.56.88.03	
N° de télécopie <i>( facultatif )</i>		01.47.56.73.88	
Adresse électronique <i>( facultatif )</i>			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques	
		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques	
		<input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention ( <i>joindre un avis de non-imposition</i> ) <input type="checkbox"/> Requise antérieurement à ce dépôt ( <i>joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence</i> )	
Si vous avez utilisé l'imprimé « Suite », indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b>			
MISZPUTEN Laurent		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b> 	

**COMPOSITION POUR LA TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES  
KERATINIQUES COMPRENANT DEUX POLYAMMONIUM  
QUATERNAIERS PARTICULIERS**

- 5 La présente invention concerne une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, et une association comprenant au moins un cyclohomopolymère de dialkyldiallylammonium et au moins un autre 10 polyammonium quaternaire particulier.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains, avec des compositions de teinture contenant des précurseurs de colorants d'oxydation, généralement appelés "bases d'oxydation", en particulier 15 des ortho- ou para- phénylènediamines, des ortho- ou para- aminophénols, et des bases hétérocycliques.

Les précurseurs de colorants d'oxydation sont des composés initialement peu ou pas colorés qui développent leur pouvoir tinctorial au sein du cheveu en présence 20 d'agents oxydants en conduisant à la formation de composés colorés. La formation de ces composés colorés résulte, soit d'une condensation oxydative des "bases d'oxydation" sur elles-mêmes, soit d'une condensation oxydative des "bases d'oxydation" sur des composés modificateurs de coloration, ou "couleur", qui sont généralement présents dans les compositions tinctoriales 25 utilisées en teinture d'oxydation et sont représentés plus particulièrement par des métaphénylènediamines, des méta-aminophénols et des métadiphénols, et certains composés hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu, qui sont constituées d'une part par les 30 "bases d'oxydation" et d'autre part par les "couleurs", permet l'obtention d'une palette très riche en coloris.

Les agents oxydants permettant la condensation oxydative ont généralement un effet néfaste sur les propriétés des cheveux traités. Les cheveux deviennent

rèches, difficilement démêlables et plus fragiles. Pour remédier à ces inconvénients, dans le brevet français 2 270 846, on a déjà proposé d'utiliser certains polyammonium quaternaires.

- 5 Cependant, la demanderesse a constaté que les polymères mentionnés ci-dessus ne permettaient pas de remédier suffisamment à ces inconvénients tout en conservant ou en améliorant les propriétés tinctoriales.

Or, après d'importantes recherches menées sur la question, la Demanderesse 10 vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir des compositions de teinture d'oxydation prêtes à propriétés cosmétiques améliorées, et qui permettent aussi d'obtenir des nuances puissantes et chromatiques (lumineuses) avec de faibles sélectivités et de bonnes ténacités vis à vis des agents chimiques (shampooing, permanentes ...) ou naturels (lumière, transpiration ...) en ajoutant 15 à la composition tinctoriale prête à l'emploi une association comprenant au moins un cyclohomopolymère de dialkyldiallylammonium et au moins un autre polyammonium quaternaire particulier décrit ci-après.

Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

20 La présente invention a ainsi pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines, telles que les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, et caractérisée par le fait qu'elle 25 comprend en outre une association comprenant au moins un cyclopolymer de dialkyldiallylammonium et au moins un autre polyammonium quaternaire particulier décrit ci-après.

30 Un autre objet de l'invention porte sur une composition prête à l'emploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques qui comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, une association comprenant au moins un cyclohomopolymère de dialkyldiallylammonium et au moins un autre polyammonium quaternaire particulier et au moins un agent oxydant.

Par composition prête à l'emploi, on entend au sens de la présente invention, toute composition destinée à être appliquée immédiatement sur les fibres kératiniques.

5 L'invention vise également un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, consistant à appliquer sur les fibres une composition (A) contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation et une association comprenant au moins un cyclohomopolymère de  
10 dialkyldiallylammonium et au moins un autre polyammonium quaternaire particulier décrit ci-après, la couleur étant révélée à pH alcalin, neutre ou acide à l'aide d'une composition (B) contenant au moins un agent oxydant, qui est mélangée juste au moment de l'emploi à la composition (A) ou qui est appliquée séquentiellement sans rinçage intermédiaire.

15 L'invention vise aussi une variante de ce procédé, qui consiste à appliquer sur les fibres une composition colorante (A) contenant dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, la couleur étant révélée à pH alcalin, neutre ou acide à l'aide d'une composition oxydante (B) qui est mélangée juste au  
20 moment de l'emploi à la composition colorante ou qui est appliquée séquentiellement sans rinçage intermédiaire, au moins un cyclohomopolymère de dialkyldiallylammonium et au moins un polyammonium quaternaire particulier étant ensemble présents dans la composition oxydante B, ou séparément dans chacune des compositions A ou B.

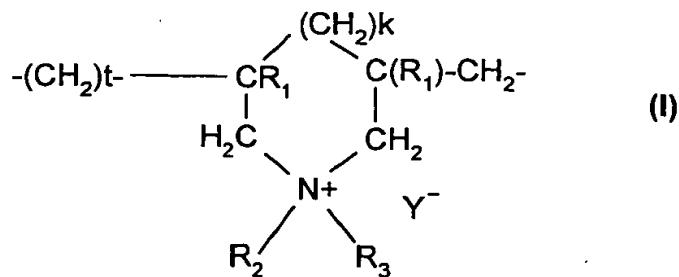
25 L'invention a également pour objet des dispositifs de teinture à plusieurs compartiments ou "kits" pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.  
De tels dispositifs comportent un premier compartiment contenant au moins un colorant d'oxydation et un deuxième compartiment contenant un agent oxydant,

30 au moins un cyclohomopolymère de dialkyldiallylammonium et au moins un polyammonium quaternaire particulier, étant ensemble présents dans le premier compartiment et/ou dans le second compartiment, ou séparément dans chacun des deux compartiments.

Mais d'autres caractéristiques, aspects, objets et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

5

Les cyclohomopolymères de dialkyldiallylammonium selon l'invention sont des homopolymères comportant comme constituant principal de la chaîne des motifs de structure (I) suivante :



10

formule (I) dans laquelle k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ; R<sub>1</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ; R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub>, indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxyalkyle dans lequel le groupement

15 alkyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalkyle inférieur (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), ou R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupements hétérocycliques, tels que pipéridinyle ou morpholinyle ; R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> indépendamment l'un de l'autre désignent de préférence un groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ; Y<sup>-</sup> est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate. Ces polymères sont notamment décrits dans le brevet français 2.080.759 et dans son certificat d'addition 2.190.406.

20 Parmi les polymères définis ci-dessus, on préfère ceux de formule (I) pour laquelle R<sub>1</sub> désigne l'hydrogène R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> désigne un radical méthyle, et dont le poids moyen est d'environ 100 000.

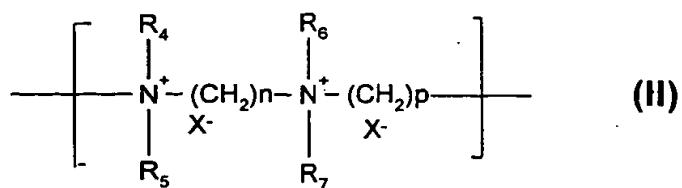
25 Parmi ces derniers on peut citer plus particulièrement l'homopolymère de chlorure de diméthyldiallylammonium vendu sous la dénomination "Merquat 100" par la

société Calgon (et ses homologues de faible masse moléculaire moyenne en poids).

Les polyammonium quaternaires particuliers selon l'invention sont choisis dans le

5 groupe constitué par :

(i) les polymères constitués de motifs récurrents répondant à la formule (II) suivante :



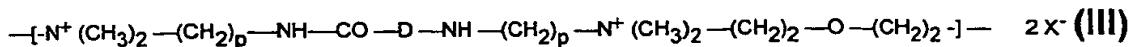
- 10 dans laquelle  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  et  $R_7$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone environ,  $n$  et  $p$  sont des nombres entiers variant de 2 à 20 environ et,  $X^-$  est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.
- 15 Encore plus particulièrement, on préfère les composés de formule (II) dans laquelle  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  et  $R_7$  représentent un radical méthyle ou éthyle et  $X^-$  est un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, d'iode ou de brome.

- Des polymères de formule (II) particulièrement préférés sont ceux pour lesquels  
 20  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  et  $R_7$ , représentent un radical méthyle et  $n = 3$ ,  $p = 6$  et  $X = Cl$ , et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est compris entre 9500 et 9900 [Polymère W].

- D'autres polymères de formule (II) particulièrement préférés sont ceux pour  
 25 lesquels  $R_4$  et  $R_5$  représentent un radical méthyle,  $R_6$  et  $R_7$  représentent un radical éthyle et  $n = p = 3$  et  $X = Br$ , et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est d'environ 1200.

Lesdits polyammonium quaternaires de formule (II) sont préparés et décrits dans le brevet français 2 270 846.

- (ii) les polymères constitués de motifs récurrents répondant à la formule (III) suivante :



et de préférence de masse moléculaire mesurée par RMN du Carbone 13 inférieure à 100000,

- 10 formule (III) dans laquelle p désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ, D peut être nul ou peut représenter un groupement  $\text{--}(\text{CH}_2)_r\text{--CO--}$  dans lequel r désigne un nombre égal à 4 ou à 7, et  $X^-$  est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.
- 15 Parmi les polymères de formule (III), on préfère ceux pour lesquels dans la formule (III) :
- a) D représente un groupement  $\text{--}(\text{CH}_2)_4\text{--CO--}$ , X désigne un atome de chlore, la masse moléculaire mesurée par RMN du Carbone 13 ( RMN<sup>13</sup>C ) étant d'environ 5600 ; un polymère de ce type est proposé par la société MIRANOL
- 20 sous le nom de MIRAPOL-AD1,
- b) D représente un groupement  $\text{--}(\text{CH}_2)_7\text{--CO--}$ , X désigne un atome de chlore, la masse moléculaire mesurée par RMN du Carbone 13 ( RMN<sup>13</sup>C ) étant d'environ 8100 ; un polymère de ce type est proposé par la société MIRANOL sous le nom de MIRAPOL-AZ1,
- 25 c) D désigne la valeur zéro, X désigne un atome de chlore, la masse moléculaire mesurée par RMN du Carbone 13, ( RMN<sup>13</sup>C ) étant d'environ 25500 ; un polymère de ce type est vendu par la société MIRANOL sous le nom MIRAPOL-A15,
- d) un " Block Copolymer " formé de motifs correspondant aux polymères décrits
- 30 aux alinéas a) et c), proposé par la société MIRANOL sous les noms MIRAPOL-9,

(masse moléculaire RMN<sup>13</sup>C, environ 7800) MIRAPOL-175, (masse moléculaire RMN<sup>13</sup>C, environ 8000) MIRAPOL-95, (masse moléculaire RMN<sup>13</sup>C, environ 12500).

Plus particulièrement encore, on préfère selon l'invention le polymère de formule 5 (III) dans laquelle D désigne la valeur zéro, X désigne un atome de chlore, la masse moléculaire mesurée par RMN du Carbone 13, (RMN<sup>13</sup>C) étant d'environ 25500.

Lesdits polyammonium quaternaires de formule (III) peuvent être préparés selon 10 les procédés décrits dans les brevets U.S.A. n° 4 157 388, 4 390 689, 4 702 906, 4 719 282.

Dans la composition selon l'invention, la quantité pondérale du 15 cyclohomopolymère de dialkyldiallylammonium est préférentiellement comprise entre environ 0,05 et 5%, et encore plus préférentiellement entre 0,1 et 3%, et celle du polyammonium quaternaire à motifs de formule (II) ou (III) varie de préférence entre environ 0,05 et 10%, et encore plus préférentiellement entre 0,2 et 5%, par rapport au poids total de la composition.

20 Dans la composition, le rapport pondéral du polyammonium quaternaire à motifs de formule (II) ou (III) au cyclohomopolymère de dialkyldiallylammonium de formule (I) est compris entre 0,1 et 50 environ et de préférence entre 1 et 10 environ.

25 Les colorants d'oxydation utilisables selon l'invention sont choisis parmi les bases d'oxydation et/ou les coupleurs.

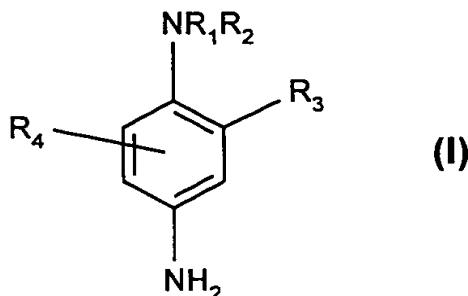
De préférence les compositions selon l'invention contiennent au moins une base d'oxydation.

Les bases d'oxydation utilisables dans le cadre de la présente invention sont 30 choisies parmi celles classiquement connues en teinture d'oxydation, et parmi lesquelles on peut notamment citer les ortho- et para-phénylenediamines, les bases doubles, les ortho- et para- aminophénols, les bases hétérocycliques suivantes ainsi que leurs sels d'addition avec un acid .

On peut notamment citer :

- (I) les paraphénylénediamines de formule (I) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :

5



dans laquelle :

$R_1$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-

10 C<sub>4</sub>), alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;

$R_2$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) ou alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> substitué par un groupement azoté ;

15  $R_3$  représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, sulfo, carboxy, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, acétylaminoalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, mésylaminoalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou carbamoylaminoalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

$R_4$  représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

20

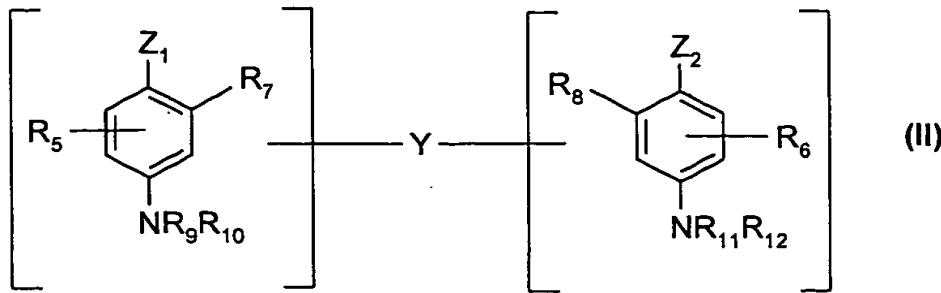
Parmi les groupements azotés de la formule (I) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, monohydroxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, imidazolinium et ammonium.

25 Parmi les paraphénylénediamines de formule (I) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paraphénylénediamine, la paratoluylénediamine, la 2-chloro-paraphénylénediamine, la 2,3-diméthyl-paraphénylénediamine, la 2,6-diméthyl-paraphénylénediamine, la 2,6-diéthyl-paraphénylénediamine, la

2,5-diméthyl-paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl-paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl-paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl-paraphénylènediamine, la 4-amino-N,N-diéthyl-3-méthyl-aniline, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine, la 4-amino-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-3-méthyl-aniline, la 5 4-amino-3-chloro-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-aniline, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl-paraphénylènediamine, la 2-fluoro-paraphénylènediamine, la 2-isopropyl-paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -hydroxypropyl)-paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl-paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl-3-méthyl-paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl,  $\beta$ -hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine, la 10 N-( $\beta$ , $\gamma$ -dihydroxypropyl)paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényle)-paraphénylènediamine, la N-phényl-paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyoxy-paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on préfère tout 15 particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl-paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl-paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyoxy-paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl-paraphénylène-diamine, la 2,6-diéthyl-paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl-paraphénylènediamine, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine, la 20 2-chloro-paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

- (II) Selon l'invention, on entend par bases doubles, les composés comportant au moins deux noyaux aromatiques sur lesquels sont portés des groupements amino et/ou hydroxyle.
- 25 Parmi les bases doubles utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- $Z_1$  et  $Z_2$ , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou  $\text{-NH}_2$  pouvant être substitué par un radical alkyle en  $C_1\text{-}C_4$  ou par un bras de liaison  $Y$  ;
- 5 - le bras de liaison  $Y$  représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en  $C_1\text{-}C_6$  ;
- 10 -  $R_5$  et  $R_6$  représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en  $C_1\text{-}C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1\text{-}C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2\text{-}C_4$ , aminoalkyle en  $C_1\text{-}C_4$  ou un bras de liaison  $Y$  ;
- $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$  et  $R_{12}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison  $Y$  ou un radical alkyle en  $C_1\text{-}C_4$  ;
- 15 étant entendu que les composés de formule (II) ne comportent qu'un seul bras de liaison  $Y$  par molécule.

Parmi les groupements azotés de la formule (II) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl( $C_1\text{-}C_4$ )amino, dialkyl( $C_1\text{-}C_4$ )amino,

20 trialkyl( $C_1\text{-}C_4$ )amino, monohydroxyalkyl( $C_1\text{-}C_4$ )amino, imidazolinium et ammonium.

Parmi les bases doubles de formules (II) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le  $N,N'$ -bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)  $N,N'$ -bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol,

la  $N,N'$ -bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)  $N,N'$ -bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la

25  $N,N'$ -bis-(4-aminophényl) tétraméthylénediamine, la  $N,N'$ -bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)

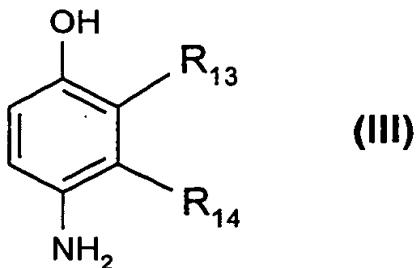
$N,N'$ -bis-(4-aminophényl) tétraméthylénediamine, la  $N,N'$ -bis-(4-méthyl-

aminophényl) tétraméthylénediamine, la  $N,N'$ -bis-(éthyl)  $N,N'$ -bis-(4'-amino,

3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi ces bases doubles de formule (II), le N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane ou l'un de leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

- (III) les para-aminophénols répondant à la formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

R<sub>13</sub> représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le fluor, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcooxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) ou aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou hydroxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

R<sub>14</sub> représente un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène tel que le fluor, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou alcooxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), étant entendu qu'au moins un des radicaux R<sub>13</sub> ou R<sub>14</sub> représente un atome d'hydrogène.

Parmi les para-aminophénols de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le para-aminophénol, le 4-amino-3-méthyl-phénol, le 4-amino-3-fluoro-phénol, le 4-amino-3-hydroxyméthyl-phénol, le 4-amino-2-méthyl-phénol, le 4-amino-2-hydroxyméthyl-phénol, le 4-amino-2-méthoxyméthyl-phénol, le 4-amino-2-aminométhyl-phénol, le 4-amino-2-( $\beta$ -hydroxyéthyl-aminométhyl)-phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.



- (IV) les ortho-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans le cadre de la présente l'invention, sont notamment choisis parmi le 2-amino-phénol, le 2-amino-1-hydroxy-5-méthyl-benzène, le 2-amino-1-hydroxy-6-méthyl-benzène, le 5-acétamido-2-amino-phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

5

-(V) parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

10

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino-pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino-3-amino-pyridine, la 2,3-diamino-6-méthoxy-pyridine, la 2-( $\beta$ -méthoxyéthyl)amino-3-amino-6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino-pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

15

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-10659 ou demandes de brevet WO 96/15765, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy-5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2, 5, N7, N7-tetraméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, et leurs sels

d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés  
5 décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet  
WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le  
4,5-diamino-1-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-1-hydroxyéthyl-pyrazole, le  
3,4-diamino-pyrazole, le 4,5-diamino-1-(4'-chlorobenzyl)-pyrazole, le 4,5-diamino  
1,3-diméthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-méthyl-1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino  
10 1-méthyl-3-phényl-pyrazole, le 4-amino-1,3-diméthyl-5-hydrazino-pyrazole, le 1-  
benzyl-4,5-diamino-3-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-tert-butyl-1-méthyl  
pyrazole, le 4,5-diamino-1-tert-butyl-3-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-1-( $\beta$ -  
hydroxyéthyl)-3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-méthyl-pyrazole, le 4,5-  
diamino-1-éthyl-3-(4'-méthoxyphényl)-pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-  
15 hydroxyméthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-méthyl-pyrazole, le  
4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-isopropyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-méthyl-1-  
isopropyl-pyrazole, le 4-amino-5-(2'-aminoéthyl)amino-1,3-diméthyl-pyrazole, le  
3,4,5-triamino-pyrazole, le 1-méthyl-3,4,5-triamino-pyrazole, le 3,5-diamino  
1-méthyl-4-méthylamino-pyrazole, le 3,5-diamino-4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino  
20 1-méthyl-pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Selon la présente invention, les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12% en poids environ du poids total de la composition.

25 Les coupleurs utilisables dans le procédé de teinture selon l'invention sont ceux classiquement utilisés dans les compositions de teinture d'oxydation, c'est-à-dire des métaphénylènediamines, des métaaminophénols et des métadiphénols, les dérivés mono- ou poly-hydroxylés du naphtalène, le sésamol et ses dérivés et des composés hétérocycliques tels que par exemple les coupleurs indoliques, les coupleurs indoliniques, les coupleurs pyridiniques et leurs sels d'addition avec un acide.

Ces coupleurs peuvent notamment être choisis parmi le 2-méthyl-5-amino-phénol, l-5-N-(β-hydroxyéthyl)-amino-2-méthyl-phénol, le 3-amino-phénol, le 1,3-dihydroxy-benzène, le 1,3-dihydroxy-2-méthyl-benzène, le 4-chloro-1,3-dihydroxy-benzène, le 2,4-diamino-1-(β-hydroxyéthyloxy)-benzène, le 2-amino-4-(β-hydroxyéthylamino)-1-  
5 méthoxy-benzène, le 1,3-diamino-benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy)-propane, le sésamol, l'α-naphtol, le 6-hydroxy-indole, le 4-hydroxy-indole, le 4-hydroxy-N-méthyl-indole, la 6-hydroxy-indoline, le chlorure de 3-(4-hydroxy-1-méthyl-1H-indol-5-yle-méthyl)-1-méthyl-pyridinium, la 2,6-dihydroxy-4-méthyl-pyridine, le 1-H-3-méthyl-pyrazole-5-one, le 1-phényl-3-méthyl-pyrazole-5-one, et leurs sels  
10 d'addition avec un acide.

Lorsqu'ils sont présents, ces coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10% en poids environ du poids total de la composition, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5% en poids environ.

15

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide des bases d'oxydation et coupleurs sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

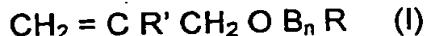
20

La composition selon l'invention peut encore contenir, en plus des colorants d'oxydation définis ci-dessus, des colorants directs pour enrichir les nuances en reflets. Ces colorants directs peuvent notamment alors être choisis parmi les colorants nitrés, azoïques ou anthraquinoniques, neutres, cationiques ou  
25 anioniques dans la proportion pondérale d'environ 0,001 à 20% et de préférence de 0,01 à 10% du poids total de la composition.

La composition prête à l'emploi selon l'invention comprend de préférence dans la composition colorante (A) et/ou dans la composition oxydante (B) en outre au moins un polymère épaississant de type non ionique, anionique, ou cationique comportant au moins une chaîne grasse.

Parmi les polymères épaississants comportant au moins une chaîne grasse et de type anionique, on peut citer :

-(I) ceux comportant au moins un motif hydrophile, et au moins un motif éther d'allyle à chaîne grasse, plus particulièrement ceux dont le motif hydrophile est constitué par un monomère anionique insaturé éthylénique, plus particulièrement encore par un acide carboxylique vinylique et tout particulièrement par un acide acrylique ou un acide méthacrylique ou les mélanges de ceux ci, et dont le motif éther d'allyle à chaîne grasse correspond au monomère de formule (I) suivante :



10 dans laquelle R' désigne H ou CH<sub>3</sub>, B désigne le radical éthylèneoxy, n est nul ou désigne un entier allant de 1 à 100, R désigne un radical hydrocarboné choisi parmi les radicaux alkyl, arylalkyle, aryle, alkylaryle, cycloalkyle, comprenant de 8 à 30 atomes de carbone, de préférence 10 à 24, et plus particulièrement encore de 12 à 18 atomes de carbone. Un motif de formule (I) plus particulièrement préféré est un motif dans lequel R' désigne H, n est égal à 10, et R désigne un radical stéaryl (C<sub>18</sub>).

15 Des polymères amphiphiles anioniques de ce type sont décrits et préparés, selon un procédé de polymérisation en émulsion, dans le brevet EP-0 216 479. Parmi ces polymères épaississants anioniques à chaîne grasse, on préfère particulièrement selon l'invention, les polymères formés à partir de 20 à 60% en poids d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique, de 5 à 60% en poids de (méth)acrylates d'alkyles inférieurs, de 2 à 50% en poids d'éther d'allyl à chaîne grasse de formule (I), et de 0 à 1% en poids d'un agent réticulant qui est un monomère insaturé polyéthylénique copolymérisable bien connu, comme le phtalate de diallyle, le (méth)acrylate d'allyl, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylèneglycol, et le méthylène-bis-acrylamide.

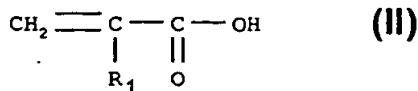
20 Parmi ces derniers, on préfère tout particulièrement les terpolymères réticulés d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle, de polyéthylèneglycol (10 OE) éther d'alcool stéarylique (Steareth 10), notamment ceux vendus par la société ALLIED COLLOIDS sous les dénominations SALCARE SC 80 et SALCARE SC90 qui sont des émulsions aqueuses à 30% d'un terpolymère réticulé d'acide méthacrylique,

25 d'acrylate d'éthyle et de steareth-10-allyl éther (40/50/10).

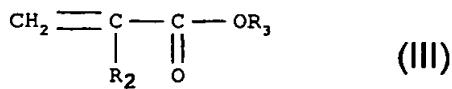
30

-(II) ceux comportant au moins un motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique, et au moins un motif hydrophobe de type ester d'alkyl ( $C_{10}$ - $C_{30}$ ) d'acide carboxylique insaturé.

De préférence, ces polymères sont choisis parmi ceux dont le motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique correspond au monomère de formule (II) suivante :



- 5 dans laquelle, R<sub>1</sub> désigne H ou CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, c'est-à-dire des motifs acide acrylique, acide méthacrylique ou acide éthacrylique, et dont le motif hydrophobe de type ester d'alkyl (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) d'acide carboxylique insaturé correspond au monomère de formule (III) suivante :



- 10 dans laquelle, R<sub>2</sub> désigne H ou CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (c'est-à-dire des motifs acrylates, méthacrylates ou éthacrylates) et de préférence H (motifs acrylates) ou CH<sub>3</sub> (motifs méthacrylates), R<sub>3</sub> désignant un radical alkyle en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>, et de préférence en C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>.

- Des esters d'alkyles (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) d'acides carboxyliques insaturés conformes à 15 l'invention comprennent par exemple, l'acrylate de lauryl, l'acrylate de stéaryl, l'acrylate de décyl, l'acrylate d'isodécyl, l'acrylate de dodécyl, et les méthacrylates correspondants, le méthacrylate de lauryl, le méthacrylate de stéaryl, le méthacrylate de décyl, le méthacrylate d'isodécyl, et le méthacrylate de dodécyl.

- 20 Des polymères anioniques de ce type sont par exemple décrits et préparés, selon les brevets US-3 915 921 et 4 509 949.

Parmi ce type de polymères épaisseurs anioniques à chaîne grasse, on utilisera plus particulièrement des polymères formés à partir d'un mélange de monomères comprenant :

- 25 (i) essentiellement de l'acide acrylique,  
(ii) un ester de formule (III) décrite ci-dessus et dans laquelle R<sub>2</sub> désigne H ou CH<sub>3</sub>, R<sub>3</sub> désignant un radical alkyle ayant de 12 à 22 atomes de carbone,  
(iii) et un agent réticulant, qui est un monomère insaturé polyéthylénique copolymérisable bien connu, comme le phtalate de diallyle, le (méth)acrylate 30 d'allyl, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylèneglycol, et le méthylène-bis-acrylamide.

Parmi ce type de polymères épaississants anioniques à chaîne grasse, on utilisera plus particulièrement ceux constitués de 95 à 60% en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), 4 à 40% en poids d'acrylate d'alkyles en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> (motif hydrophobe), et 0 à 6% en poids de monomère polymérisable réticulant, ou bien 5 ceux constitués de 98 à 96% en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), 1 à 4% en poids d'acrylate d'alkyles en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> (motif hydrophobe), et 0,1 à 0,6% en poids de monomère polymérisable réticulant tel que ceux décrits précédemment.

Parmi lesdits polymères ci-dessus, on préfère tout particulièrement selon la présente invention, les produits vendus par la société GOODRICH sous les 10 dénominations commerciales PEMULEN TR1, PEMULEN TR2, CARBOPOL 1382, et encore plus préférentiellement le PEMULEN TR1, et le produit vendu par la société S.E.P.P.I.C. sous la dénomination COATEX SX .

-(III) les terpolymères d'anhydride maléique/α-oléfine en C<sub>30</sub>-C<sub>38</sub>/ maléate d'alkyle 15 tel que le produit (copolymère anhydride maléique/α-oléfine en C<sub>30</sub>-C<sub>38</sub>/maléate d'isopropyle) vendu sous le nom PERFORMA V 1608 par la société NEWPHASE TECHNOLOGIES.

-(IV) les terpolymères acryliques comprenant :

- 20 (a) environ 20% à 70% en poids d'un acide carboxylique à insaturation α,β-monoéthylénique,  
(b) environ 20 à 80% en poids d'un monomère à insaturation α,β-monoéthylénique non-tensio-actif différent de (a),  
(c) environ 0,5 à 60% en poids d'un mono-uréthane non-ionique qui est le produit 25 de réaction d'un tensio-actif monohydrique avec un monoisocyanate à insaturation monoéthylénique,

tels que ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-0173109 et plus particulièrement celui décrit dans l'exemple 3, à savoir, un terpolymère acide méthacrylique /acrylate de méthyle/diméthyl métaisopropényl benzyl isocyanate 30 d'alcool béhenyle éthoxylé (40OE) en dispersion aqueuse à 25%.

-(V) les copolymères comportant parmi leurs monomères un acide carboxylique à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique et un ester d'acide carboxylique à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique et d'un alcool gras oxyalkyléné.

Préférentiellement ces composés comprennent également comme monomère un ester d'acide carboxylique à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique et d'alcool en C1C4.

A titre d'exemple de ce type de composé on peut citer l'ACULYN 22 vendu par la société ROHM et HAAS, qui est un terpolymère acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de stéaryl oxyalkyléné.

10

Les polymères épaississants à chaîne grasse de type non ionique, utilisés selon l'invention, sont choisis de préférence parmi :

-(1) les celluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse ;

on peut citer à titre d'exemple :

- les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tels que des groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle, ou leurs mélanges, et dans lesquels les groupes alkyle sont de préférence en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, comme le produit NATROSOL PLUS GRADE 330 CS (alkyles en C<sub>16</sub>) vendu par la société AQUALON, ou le produit BERMOCOLL EHM 100 vendu par la société BEROL NOBEL,

- celles modifiées par des groupes polyalkylène glycol éther d'alkyl phénol, tel que le produit AMERCELL POLYMER HM-1500 (polyéthylène glycol (15) éther de nonyl phénol) vendu par la société AMERCHOL.

-(2) les hydroxypropylguars modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tel que le produit ESAFLOR HM 22 (chaîne alkyle en C<sub>22</sub>) vendu par la société LAMBERTI, les produits RE210-18 (chaîne alkyle en C<sub>14</sub>) et RE205-1 (chaîne alkyle en C<sub>20</sub>) vendus par la société RHONE POULENC.

-(3) les copolymères de vinyl pyrrolidone et de monomères hydrophobes à chaîne grasse ;

on peut citer à titre d'exemple :

- les produits ANTARON V216 ou GANEX V216 (copolymère vinylpyrrolidone / hexadécène) vendu par la société I.S.P.
- les produits ANTARON V220 ou GANEX V220 (copolymère vinylpyrrolidone / eicosène) vendu par la société I.S.P.

5 -(4) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates d'alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> et de monomères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse tels que par exemple le copolymère acrylate de méthyle/acrylate de stéaryl oxyéthyléné vendu par la société GOLDSCHMIDT sous la dénomination ANTIL 208.

10 -(5) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates hydrophiles et de monomères hydrophobes comportant au moins une chaîne grasse tels que par exemple le copolymère méthacrylate de polyéthylèneglycol/méthacrylate de lauryle.

15 -(6) les polyuréthanes polyéthers comportant dans leur chaîne, à la fois des séquences hydrophiles de nature le plus souvent polyoxyéthylénée et des séquences hydrophobes qui peuvent être des enchaînements aliphatiques seuls et/ou des enchaînements cycloaliphatiques et/ou aromatiques.

20 -(7) les polymères à squelette aminoplaste éther possédant au moins une chaîne grasse, tels que les composés PURE THIX proposés par la société SUD-CHEMIE.

25 De préférence, les polyéthers polyuréthanes comportent au moins deux chaînes lipophiles hydrocarbonées, ayant de 6 à 30 atomes de carbone, séparées par une séquence hydrophile, les chaînes hydrocarbonées pouvant être des chaînes pendantes ou des chaînes en bout de séquence hydrophile. En particulier, il est possible qu'une ou plusieurs chaînes pendantes soient prévues. En outre, le 30 polymère peut comporter, une chaîne hydrocarbonée à un bout ou aux deux bouts d'une séquence hydrophile.

Les polyéthers polyuréthanes peuvent être multiséquencés en particulier sous forme de tribloc. Les séquences hydrophobes peuvent être à chaque extrémité de la chaîne (par exemple : copolymère tribloc à séquence centrale hydrophile) ou

réparties à la fois aux extrémités et dans la chaîne (copolymère multiséquencé par exemple). Ces mêmes polymères peuvent être également en greffons ou en étoile.

Les polyéthers polyuréthanes non-ioniques à chaîne grasse peuvent être des 5 copolymères triblocs dont la séquence hydrophile est une chaîne polyoxyéthylénée comportant de 50 à 1000 groupements oxyéthylénés. Les polyéthers polyuréthanes non-ioniques comportent une liaison uréthane entre les séquences hydrophiles, d'où l'origine du nom.

Par extension figurent aussi parmi les polyéthers polyuréthanes non-ioniques à 10 chaîne grasse, ceux dont les séquences hydrophiles sont liées aux séquences lipophiles par d'autres liaisons chimiques.

A titre d'exemples de polyéthers polyuréthanes non-ioniques à chaîne grasse utilisables dans l'invention, on peut aussi utiliser aussi le Rhéolate 205 à fonction urée vendu par la société RHEOX ou encore les Rhéolates 208 , 204 ou 212, 15 ainsi que l'Acrysol RM 184, l'Aculyn 44 et l'Aculyn 46 de la société ROHM & HAAS [l'ACULYN 46 est un polycondensat de polyéthylèneglycol à 150 ou 180 moles d'oxyde d'éthylène, d'alcool stéarylque et de méthylène bis(4-cyclohexyl-isocyanate) (SMDI), à 15% en poids dans une matrice de maltodextrine (4%) et d'eau (81%); l'ACULYN 44 est un polycondensat de polyéthylèneglycol à 150 ou 20 180 moles d'oxyde d'éthylène, d'alcool décylique et de méthylène bis(4-cyclohexylisocyanate) (SMDI), à 35% en poids dans un mélange de propylèneglycol (39%) et d'eau (26%)].

On peut également citer le produit ELFACOS T210 à chaîne alkyle en C<sub>12-14</sub> et le produit ELFACOS T212 à chaîne alkyle en C<sub>18</sub> de chez AKZO.

25 Le produit DW 1206B de chez ROHM & HAAS à chaîne alkyle en C<sub>20</sub> et à liaison uréthane, proposé à 20 % en matière sèche dans l'eau, peut aussi être utilisé.

On peut aussi utiliser des solutions ou dispersions de ces polymères notamment dans l'eau ou en milieu hydroalcoolique. A titre d'exemple, de tels polymères on peut citer, le Rhéolate 255, le Rhéolate 278 et le Rhéolate 244 vendus par la 30 société RHEOX. On peut aussi utiliser le produit DW 1206F et le DW 1206J proposés par la société ROHM & HAAS.

Les polyéthers polyuréthanes utilisables selon l'invention sont en particulier ceux décrits dans l'article de G. Fonnum, J. Bakke et Fk. Hansen - Colloid Polym. Sci 271, 380.389 (1993).

Les polymères épaississants à chaîne grasse de type cationique utilisés selon la présente invention sont choisis de préférence parmi les dérivés de cellulose 5 quaternisée et les polyacrylates à groupements latéraux aminés non cycliques.

Les dérivés de cellulose quaternisée sont, en particulier,

- les celluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins 10 une chaîne grasse, tels que les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci,

- les hydroxyéthylcelluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, tels que les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci.

15 Les radicaux alkyle portés par les celluloses ou hydroxyéthylcelluloses quaternisées ci-dessus comportent de préférence de 8 à 30 atomes de carbone. Les radicaux aryle désignent de préférence les groupements phényle, benzyle, naphtyle ou anthryle.

On peut indiquer comme exemples d'alkylhydroxyéthyl-celluloses quaternisées à 20 chaînes grasses en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, les produits QUATRISOFT LM 200, QUATRISOFT LM-X 529-18-A, QUATRISOFT LM-X 529-18B (alkyle en C<sub>12</sub>) et QUATRISOFT LM-X 529-8 (alkyle en C<sub>18</sub>) commercialisés par la société AMERCHOL et les produits CRODACEL QM, CRODACEL QL (alkyle en C<sub>12</sub>) et CRODACEL QS (alkyle en C<sub>18</sub>) commercialisés par la société CRODA.

25

Les polyacrylates à groupements latéraux aminés, quaternisés ou non, possèdent par exemple des groupements hydrophobes du type stéareth 20 (alcool stéarylque polyoxyéthyléné(20)).

30 Comme exemples de polyacrylates à chaînes latérales aminées, on peut citer les polymères 8781- 121B ou 9492-103 proposés par la société NATIONAL STARCH.

Dans la composition de teinture d'oxydation selon l'invention, on préfère utiliser un polymère épaississant à chaîne grasse de type non ionique.

Les polymères épaississants à chaîne grasse de type anionique, non ionique ou cationique sont utilisés de préférence en une quantité pouvant varier d'environ 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition de teinture. Plus préférentiellement, cette quantité varie d'environ 0,1 à 5% en poids.

5

La composition prête à l'emploi selon l'invention comprend également de préférence dans la composition colorante (A) et/ou dans la composition oxydante (B) un ou plusieurs tensioactifs.

Le ou les tensioactifs peuvent être indifféremment choisis, seuls ou en mélanges, 10 au sein des tensioactifs anioniques, amphotères, non ioniques, zwittérioniques et cationiques.

Les tensioactifs convenant à la mise en oeuvre de la présente invention sont notamment les suivants :

15

(i) Tensioactif(s) anionique(s) :

A titre d'exemple de tensio-actifs anioniques utilisables, seuls ou mélanges, dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment (liste non limitative) les sels (en particulier sels alcalins, notamment de sodium, sels d'ammonium, sels d'amines, sels d'aminoalcools ou sels de magnésium) des composés suivants : les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, alkylamidoéthersulfates, alkylarylpolyéthersulfates, monoglycérides sulfates ; les alkylsulfonates, alkylphosphates, alkylamidesulfonates, alkylarylsulfonates,  $\alpha$ -oléfine-sulfonates, 25 paraffine-sulfonates ; les alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) sulfosuccinates, les alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) éthersulfosuccinates, les alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) amidesulfosuccinates ; les alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) sulfoacétates ; les acyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) sarcosinates et les acyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) glutamates. On peut également utiliser les esters d'alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)polyglycosides carboxyliques tels que les alkylglucoside citrates, les alkylpolyglycoside tartrate et les 30 alkylpolyglycoside sulfosuccinates., les alkylsulfosuccinamates ; les acylséthionates et les N-acyltaurates, le radical alkyle ou acyle de tous ces différents composés comportant de préférence de 12 à 20 atomes de carbone, et le radical aryl désignant de préférence un groupement phényle ou benzyle. Parmi

les tensioactifs anioniques encore utilisables, on peut également citer les sels d'acides gras tels que les sels des acides oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée ; les acyl-lactylates dont le radical acyle comporte 8 à 20 atomes de carbone. On peut 5 également utiliser les acides d'alkyl D galactoside uroniques et leurs sels, les acides alkyl (C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)aryl éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) amido éther carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupements oxyde d'alkylène en particulier d'éthylène, et leurs 10 mélanges.

(ii) Tensioactif(s) non ionique(s) :

Les agents tensioactifs non-ioniques sont, eux aussi, des composés bien connus 15 en soi (voir notamment à cet égard "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178) et leur nature ne revêt pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère critique. Ainsi, ils peuvent être notamment choisis parmi (liste non limitative) les alcools, les alpha-diols, les alkylphénols ou les acides gras polyéthoxylés, polypropoxylés, 20 ayant une chaîne grasse comportant par exemple 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50. On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 25 moles d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les amines grasses polyéthoxylées ayant de préférence 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sorbitan oxyéthylénés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sucre, les esters d'acides gras du 30 polyéthylèneglycol, les alkylpolyglycosides, les dérivés de N-alkyl glucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl (C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>) amines ou les oxydes de N-acylaminopropylmorpholine. On notera que les alkylpolyglycosides constituent

des tensio-actifs non-ioniques rentrant particulièrement bien dans le cadre de la présente invention tout comme les alcools gras éthoxylés.

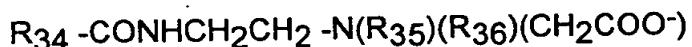
(iii) Tensioactif(s) amphotère(s) ou zwittérionique(s) :

5

Les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques, dont la nature ne revêt pas dans le cadre de la présente invention de caractère critique, peuvent être notamment (liste non limitative) des dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques, dans lesquels le radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant 8 à 18 atomes de carbone et contenant au moins un groupe anionique hydrosolubilisant (par exemple carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate) ; on peut citer encore les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) bétaines, les sulfobétaïnes, les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) amidoalkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) bétaines ou les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) amidoalkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) sulfobétaïnes.

10

Parmi les dérivés d'amines, on peut citer les produits vendus sous la dénomination MIRANOL, tels que décrits dans les brevets US-2 528 378 et US-2 781 354 et classés dans le dictionnaire CTFA, 3ème édition, 1982, sous les dénominations Amphocarboxyglycinates et Amphocarboxypropionates de structures respectives :



dans laquelle : R<sub>34</sub> désigne un radical alkyle d'un acide R<sub>34</sub>-COOH présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un radical heptyle, nonyle ou undécyle, R<sub>35</sub> désigne un groupement bêta-hydroxyéthyle et R<sub>36</sub> un groupement carboxyméthyle ;

25 et



dans laquelle :

B représente -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OX', C représente -(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-Y', avec z = 1 ou 2,

X' désigne le groupement -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COOH ou un atome d'hydrogène

30 Y' désigne -COOH ou le radical -CH<sub>2</sub>-CHOH-SO<sub>3</sub>H

R<sub>34</sub>' désigne un radical alkyle d'un acide R<sub>37</sub>-COOH présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un radical alkyle, notamment en C<sub>7</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>11</sub> ou C<sub>13</sub>, un radical alkyle en C<sub>17</sub> et sa forme iso, un radical C<sub>17</sub> insaturé.

- 5 Ces composés sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5ème édition, 1993, sous les dénominations Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Caprylamphodiacetate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Caprylamphodipropionate, Disodium Capryloamphodipropionate, Lauroampho-  
10 dipropionic acid, Cocoamphodipropionic acid.

A titre d'exemple on peut citer le cocoamphodiacetate commercialisé sous la dénomination commerciale MIRANOL® C2M concentré par la société RHODIA CHIMIE.

15 (iv) Tensioactifs cationiques :

Parmi les tensioactifs cationiques on peut citer en particulier (liste non limitative) : les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées ; les sels d'ammonium quaternaire tels que les chlorures ou les  
20 bromures de tétraalkylammonium, d'alkylamidoalkyltrialkylammonium, de trialkylbenzylammonium, de trialkylhydroxyalkyl-ammonium ou d'alkylpyridinium; les dérivés d'imidazoline ; ou les oxydes d'amines à caractère cationique.

Les quantités d'agents tensioactifs présents dans la composition selon l'invention  
25 peuvent varier de 0,01 à 40% et de préférence de 0,1 à 30% du poids total de la composition.

La composition prête à l'emploi selon l'invention peut également contenir dans la composition colorante (A) et/ou la composition oxydante (B) d'autres agents  
30 d'ajustement de la rhéologie tels que les épaississants cellulosiques (hydroxyéthycellulose, hydroxypropylcellulose, carboxyméthylcellulose..), la gomme de guar et ses dérivés( hydroxypropylguar..), les gommes d'origine microbienne (gomme de xanthane, gomme de scléroglucane..), les épaississants

synthétiques tels que les homopolymères réticulés d'acide acrylique ou d'acide acrylamidopropanesulfonique.

Ces épaississants d'appoint peuvent représenter de 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition.

5

Le milieu de la composition approprié pour la teinture est de préférence un milieu aqueux constitué par de l'eau et peut avantageusement contenir des solvants organiques acceptables sur le plan cosmétique, dont plus particulièrement, des alcools tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool benzylque, et 10 l'alcool phénylethylique, ou des glycols ou éthers de glycol tels que, par exemple, les éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique d'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther 15 du diéthylèneglycol, dans des concentrations comprises entre environ 0,5 et 20% et, de préférence, entre environ 2 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

20

La composition selon l'invention peut encore contenir une quantité efficace d'autres agents, par ailleurs antérieurement connus en coloration d'oxydation, tels que divers adjuvants usuels comme des séquestrants tel que l'EDTA et l'acide étidronique, des filtres UV, des cires, des silicones volatiles ou non, cycliques ou linéaires ou ramifiées, organomodifiées (notamment par des groupements amines) ou non, des conservateurs, des céramides, des pseudocéramides, des 25 huiles végétales, minérales ou de synthèse, les vitamines ou provitamines comme le panthénol, des opacifiants, etc....

30

Ladite composition peut également contenir des agents réducteurs ou antioxydants. Ceux-ci peuvent être choisis en particulier parmi le sulfite de sodium, l'acide thioglycolique, l'acide thiolactique, le bisulfite de sodium, l'acide déhydroascorbique, l'hydroquinone, la 2-méthyl-hydroquinone, la ter-butyl-hydroquinone et l'acide homogentisique, et ils sont alors généralement présents dans des quantités allant d'environ 0,05 à 1,5% en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention peut également contenir un ou plusieurs alcools gras, ces alcools gras étant introduits sous forme pure ou de mélange. On peut citer parmi eux plus particulièrement les alcools laurique, cétylique, stéarylque, 5 oléique et leurs mélanges. Ces alcools gras peuvent représenter de 0,001 à 20% en poids environ du poids total de la composition.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ci-avant, de manière telle que les propriétés 10 avantageuses attachées intrinsèquement à la composition prête à l'emploi selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Dans la composition oxydante (B), l'agent oxydant est choisi de préférence parmi 15 le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et les persulfates. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène est particulièrement préférée. Cet agent oxydant est avantageusement constitué par une solution d'eau oxygénée dont le titre peut varier, plus particulièrement, d'environ 1 à 40 volumes, et encore plus 20 préférentiellement d'environ 5 à 40.

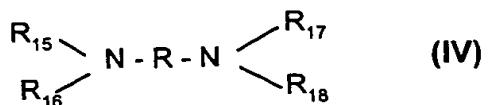
On peut également utiliser à titre d'agent oxydant une ou plusieurs enzymes d'oxydoréduction telles que les laccases, les peroxydases et les oxydoréductases à 2 électrons (telles que l'uricase), le cas échéant en présence de leur donneur ou cofacteur respectif.

25

Le pH de la composition colorante (A) ou de la composition prête à l'emploi et appliquée sur les fibres kératiniques [composition résultant du mélange de la composition tinctoriale (A) et de la composition oxydante (B)], est généralement compris entre les valeurs 4 et 12. Il est de préférence compris entre 6 et 11, et 30 peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants bien connus de l'état de la technique en teinture des fibres kératiniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et

triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxyalkylamines et les éthylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (IV) suivante :



5

- dans laquelle R est un reste propylène éventuellement substitué par un  
 10 groupe hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub> et R<sub>18</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Les agents acidifiants sont classiquement, à titre d'exemple, des acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, des acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, ou des  
 15 acides sulfoniques.

- Le procédé de teinture selon l'invention consiste, de préférence, à appliquer la composition prête à l'emploi, réalisée extemporanément au moment de l'emploi à partir des compositions (A) et (B) décrites ci-dessus, sur les fibres kératiniques  
 20 sèches ou humides, et à la laisser agir pendant un temps de pause variant, de préférence, de 1 à 60 minutes environ, et plus préférentiellement de 10 à 45 minutes environ, à rincer les fibres, puis éventuellement à les laver au shampooing, puis à les rincer à nouveau, et à les sécher.  
 25 Un exemple concret illustrant l'invention est indiqué ci-après, sans pour autant présenter un caractère limitatif.

### EXAMPLE

On a préparé les compositions suivantes :

30

Composition oxydante :

Alcool gras.....	2,3 g
Alcool gras oxyéthyléné.....	0,6 g

- Amide grasse.....0,9 g  
 Glycérine.....0,5 g  
 Peroxyde d'hydrogène.....7,5 g  
 parfum.....qs  
 5 Eau déminéralisée...qsp....100 g

Composition colorante :

(exprimée en grammes)

Mélange d'alcools linéaires en C18 à C24 [C18/C20/C22/C24, 7/58/30/6, teneur en alcools>95%] (NAFOL 20-22).....	3
Mélange d'alcools linéaires en C18 à C24 [C18/C20/C22/C24, 7/58/30/6, teneur en alcools>95%] oxyéthylénés 30 OE (NAFOLOX 20-22 30OE).....	1,35
Alcool stéarylque oxyéthyléné 2 OE.....	4
Alcool stéarylque oxyéthyléné 21 OE.....	2
Acide oléique.....	2,6
Distéarate de glycol.....	2
Propylène glycol.....	5
Monoisopropanolamide d'acides de coprah.....	2
Aculyn 44 vendu par la société ROHM & HAAS.....	1,4 MA*
Acide polyacrylique réticulé.....	0,6
Polyammonium quaternaire (W).....	3 MA*
Merquat 100 vendu par la société CALGON.....	0,4 MA*
Réducteurs.....	0,7
Séquestrants.....	0,2
1,3-dihydroxybenzène (résorcinol).....	0,6
1,4-diaminobenzène.....	0,5
1-hydroxy-3-amino-benzène.....	0,1
1-hydroxy-2-amino-benzène.....	0,05
1-hydroxy-4-amino-benzène.....	0,09
6-hydroxy-benzomorpholine.....	0,017
1-β-hydroxyéthyloxy-2,4-diamino-benzène, dichlorhydrate.....	0,039
Monobutyléther de propylène glycol.....	2,5
Monoéthanolamine pure.....	1,06

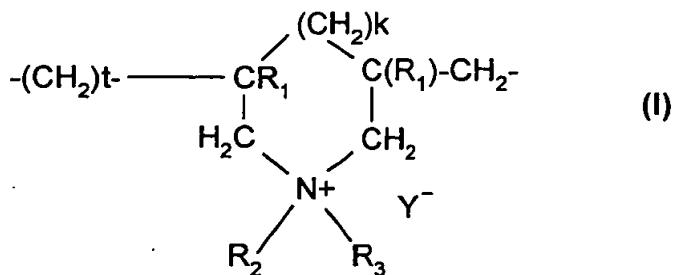
Ammoniaque (à 20,5% en ammoniac).....	11,1
Eau.....qsp.....	100

MA\*= Matière Active

- La composition colorante a été mélangée, au moment de l'emploi, dans un bol en plastique et pendant 2 minutes, à la composition oxydante donnée ci-dessus, à 5 raison de 1 partie de composition colorante pour 1,5 partie de composition oxydante.
- On a appliqué le mélange obtenu sur des mèches de cheveux naturels à 90% de blancs et on a laissé poser 30 minutes.
- On a ensuite rincé les mèches à l'eau, on les a lavées au shampooing, à nouveau 10 rincées à l'eau, puis séchées et démêlées.
- Les cheveux ont alors été teints dans une nuance chatain clair puissante.

REVENDICATIONS

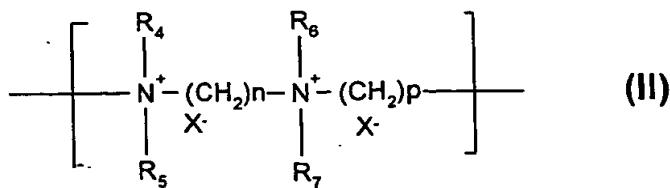
1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en  
 5 particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre une association comprenant au moins un cyclohomopolymère de dialkyldiallylammonium comportant comme constituant de la chaîne des motifs de formule (I) suivante :



10

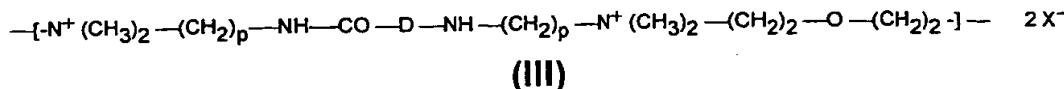
- dans laquelle  $k$  et  $t$  sont égaux à 0 ou 1, la somme  $k + t$  étant égale à 1 ;  $\text{R}_1$  désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$ , indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxylalkyle dans lequel le groupement alkyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalkyle inférieur ( $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ ), ou  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupements hétérocycliques, tels que pipéridinyle ou morpholinyle ;  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  indépendamment l'un de l'autre désignent de préférence 15 un groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;  $\text{Y}^-$  est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique ;

et au moins un polyammonium quaternaire constitué de motifs récurrents de formule (II) ou (III) suivantes :



formule (II) dans laquelle  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$ ,  $\text{R}_6$  et  $\text{R}_7$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone environ,  $n$  et  $p$  sont des nombres entiers variant de 2 à 20 environ et  $X^-$  est un anion dérivé d'un

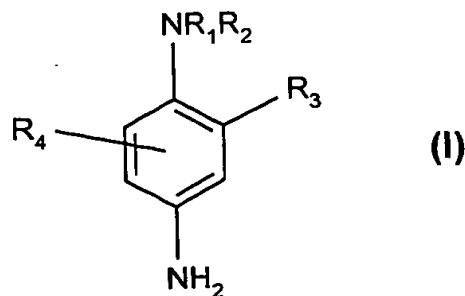
- 5 acide minéral ou organique ;



- 10 formule (III) dans laquelle  $p$  désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ,  $D$  est nul ou représente un groupement  $-(\text{CH}_2)_r-\text{CO}$  — dans lequel  $r$  désigne un nombre égal à 4 ou à 7 et  $X^-$  est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.
- 15 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que dans la formule (I),  $\text{R}_1$  désigne l'hydrogène,  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  désignent méthyle et  $\text{Y}^-$  désigne le chlore.
- 20 3. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que dans la formule (II),  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$ ,  $\text{R}_6$  et  $\text{R}_7$  désignent méthyle ou éthyle et  $X^-$  est un atome d'halogène.
- 25 4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que dans la formule (II),  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$ ,  $\text{R}_6$  et  $\text{R}_7$  désignent méthyl ,  $n = 3$ ,  $p = 6$  et  $X^-$  désigne le chlore.

5. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que dans la formule (II), R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, désignent méthyle, R<sub>6</sub> et R<sub>7</sub> désignent éthyle, n = p = 3 et X<sup>-</sup> désigne le brome.
- 5 6. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que dans la formule (III), D est nul, X désigne le chlore.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée par le fait que le cyclohomopolymère de dialkyldiallylammonium à 10 motifs de formule (I) représente en poids de 0,05 à 5%, de préférence de 0,1 à 15 3% du poids total de la composition.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 3 à 6, caractérisée par le fait que le polyammonium quaternaire à motifs de formule (II) 15 ou (III) représente en poids de 0,05 à 10%, de préférence de 0,2 à 5% du poids total de la composition.
9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le rapport pondéral du polyammonium quaternaire à 20 motifs de formule (II) ou (III) au cyclohomopolymère de dialkyldiallylammonium de formule (I) est compris entre 0,1 et 50.
10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le rapport pondéral du polyammonium quaternaire à motifs de formule (II) ou (III) au 25 cyclohomopolymère de dialkyldiallylammonium de formule (I) est compris entre 1 et 10.
11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le colorant d'oxydation est choisi parmi les bases 30 d'oxydation et les coupleurs.

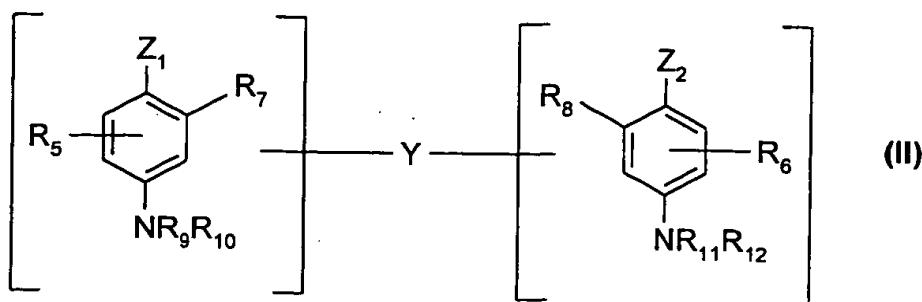
12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins une base d'oxydation et au moins un coupleur.
- 5    13. Composition selon les revendications 11 ou 12, caractérisée par le fait que les bases d'oxydation sont choisis parmi les ortho- ou para- phénylènediamines, les bases doubles, les ortho- ou para- aminophénols, et les bases hétérocycliques, ainsi que les sels d'addition de ces composés avec un acide.
- 10   14. Composition selon la revendication 13 caractérisée par le fait que les para-phénylènediamines sont choisies parmi les composés de structure (I) suivante :



dans laquelle :

- 15    $R_1$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;
- 20    $R_2$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) ou alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> substitué par un groupement azoté ;
- 25    $R_3$  représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, sulfo, carboxy, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxylalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, acétylaminoalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, mésylaminoalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou carbamoylaminoalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,
- $R_4$  représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

15. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que les bases doubles sont choisies parmi les composés de structure (II) suivante :



5 dans laquelle :

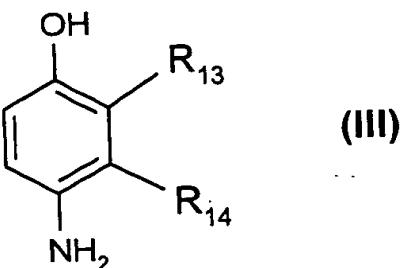
- Z<sub>1</sub> et Z<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou -NH<sub>2</sub> pouvant être substitué par un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou par un bras de liaison Y ;
- le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ;
- 10 - R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou un bras de liaison Y ;
- 15 - R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> et R<sub>12</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; étant entendu que les composés de formule (II) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

20

16. Composition selon les revendications 14 ou 15, caractérisée par le fait que les groupements azotés sont choisis parmi les radicaux amino, monoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, monohydroxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, imidazolinium et ammonium.

25

17. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que les para-aminophénols sont choisis parmi les composés de structure (III) suivante :



dans laquelle :

R<sub>13</sub> représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le fluor, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) ou aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou hydroxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

- 5 R<sub>14</sub> représente un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène tel que le fluor, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), étant entendu qu'au moins un des radicaux R<sub>13</sub> ou R<sub>14</sub> représente un atome 10 d'hydrogène.

18. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que les bases hétérocycliques sont choisies parmi les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques dont les pyrazolopyrimidines, et les dérivés pyrazoliques.

- 15 19. Composition selon les revendications 11 à 18, caractérisée par le fait que les bases d'oxydation sont présentes dans des concentrations allant de 0,0005 à 12% en poids par rapport au poids total de la composition.

- 20 20. Composition selon les revendications 11 ou 12 , caractérisée par le fait que les coupleurs sont choisis parmi les métaphénylènediamines, les métaaminophénols, les métadiphénols, les coupleurs hétérocycliques, et les sels d'addition de ces composés avec un acide.

- 25 21. Composition selon les revendications 11, 12 ou 20, caractérisée par le fait que les coupleurs sont présents dans des concentrations allant de 0,0001 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

22. Composition selon les revendications 13 ou 20, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide des bases d'oxydation et des coupleurs sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates et les acétates.

5

23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des colorants directs.

10

24. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un agent réducteur, dans des quantités allant de 0,05 à 3% en poids par rapport au poids total de la composition.

15

25. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre un ou plusieurs alcools gras.

26. Composition selon la revendication 25, caractérisée par le fait que le ou les alcools gras représentent en poids de 0,001 à 20% du poids total de la composition.

20

27. Composition prête à l'emploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux caractérisée par le fait qu'elle est obtenue par mélange d'une composition (A) telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 26 et d'une composition (B) contenant au moins un agent oxydant.

30

28. Composition selon la revendication 27, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les persels, les enzymes d'oxydoréduction telles que les laccases, les peroxydases et les oxydoréductases à 2 électrons, le cas échéant en présence de leur donneur ou cofacteur respectif.

29. Composition selon la revendication 28, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène.

30. Composition selon la revendication 29, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est une solution d'eau oxygénée dont le titre varie de 1 à 40 volumes.
- 5    31. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 30, caractérisée par le fait qu'elle possède un pH allant de 4 à 12.
- 10    32. Composition selon la revendication 27, caractérisée par le fait que la composition (A) et/ou la composition (B) contient au moins un polymère épaississant comportant au moins une chaîne grasse.
- 15    33. Composition selon la revendication 32, caractérisée par le fait que le polymère épaississant à chaîne grasse est de type non-ionique.
- 20    34. Composition selon l'une quelconque des revendications 32 ou 33, caractérisée par le fait que le ou les polymères épaississants à chaîne grasse sont présents à raison de 0,01 à 10% et de préférence de 0,1 à 5% en poids du poids total de la composition.
- 25    35. Composition selon la revendication 27, caractérisée par le fait que la composition (A) et/ou la composition (B) contient au moins un tensioactif choisi parmi les tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères.
- 30    36. Composition selon la revendication 35, caractérisée par le fait que les tensioactifs représentent 0,01 à 40% et de préférence 0,1 à 30% du poids total de la composition.
- 35    37. Composition selon la revendication 27, caractérisée par le fait que la composition (A) et/ou la composition (B) contient un agent épaississant choisi parmi les dérivés de cellulose, les dérivés de guar, les gommes d'origine microbienne, les épaississants synthétiques ne possédant pas une chaîne grasse.

38. Composition selon la revendication 37, caractérisée par le fait que le ou les agents épaississants représentent de 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition.
- 5    39. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur les fibres une composition de teinture (A) contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation et une association comprenant au moins un cyclohomopolymère de dialkyldiallylammonium à motifs de formule (I) telle que définie aux revendications 10 ou 2 et au moins un polyammonium quaternaire à motifs de formule (II) ou (III) telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 et 3 à 6, la couleur étant révélée à pH alcalin, neutre ou acide à l'aide d'une composition (B) contenant au moins un agent oxydant, qui est mélangée juste au moment de l'emploi à la 15 composition (A) ou qui est appliquée séquentiellement sans rinçage intermédiaire.
40. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur les fibres une composition colorante (A) contenant dans un milieu 20 approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, la couleur étant révélée à pH alcalin, neutre ou acide à l'aide d'une composition oxydante (B) qui est mélangée juste au moment de l'emploi à la composition colorante ou qui est appliquée séquentiellement sans rinçage intermédiaire, au moins un cyclohomopolymère de dialkyldiallylammonium à motifs de formule (I) telle que 25 définie aux revendications 1 ou 2 et au moins un polyammonium quaternaire à motifs de formule (II) ou (III) telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 et 3 à 6, étant ensemble présents dans la composition oxydante B, ou séparément dans chacune des compositions A ou B.
- 30    41. Dispositif à plusieurs compartiments ou "Kit" pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il comporte au moins deux compartiments, dont l'un d'entre eux contient au moins un colorant d'oxydation et l'autre compartiment contient un agent oxydant, au moins un cyclohomopolymère

de dialkyldiallylammonium à motifs de formule (I) telle que définie aux revendications 1 ou 2 et au moins un polyammonium quaternaire à motifs de formule (II) ou (III) telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 et 3 à 6, étant ensemble présents dans le premier compartiment et/ou dans le second 5 compartiment, ou séparément dans chacun des deux compartiments.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,  
GARRETT & DUNNER, L.L.P.  
1300 I STREET, N.W.  
WASHINGTON, D.C. 20005**

**NEW U.S. PATENT APPLICATION  
FILING DATE: JANUARY 2, 2001  
INVENTORS: CÉCILE BEBOT ET AL.  
DOCKET NO.: 05725.0826-00000**